

# EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 01092377  
PUBLICATION DATE : 11-04-89

APPLICATION DATE : 02-10-87  
APPLICATION NUMBER : 62248046

APPLICANT : NIPPON OZON KK;

INVENTOR : HARADA MASATARO;

INT.CL. : C23C 18/22

TITLE : PRETREATMENT FOR ELECTROLESS PLATING MATERIAL

ABSTRACT : PURPOSE: To carry out superior electroless plating without causing environmental pollution by subjecting, prior to the electroless plating of synthetic-resin molded goods, this material to treatment with ozone gas while applying heating to this material.

CONSTITUTION: In an electroless plating method in which molded goods of synthetic resin (ABS resin, etc.) are used as a material and a metallic film is deposited on the material surface by means of chemical treatment, the material is first subjected to decreasing treatment prior to electroless plating. Subsequently, the material is treated, while heated to about 70~150°C, with ozone, by which the surface of the material is roughened. At this time, surface roughening can be accelerated when ozone treatment is performed under ultraviolet-ray irradiation. Further, when the above material is washed with sulfuric acid after the ozone treatment, the ruggedness of the surface can be increased to a greater extent. By applying electroless plating to the material surface-treated as mentioned above, superior plating treatment can be carried out without causing environmental pollution.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-92377

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)4月11日

C 23 C 18/22

6686-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 無電解メッキ素材の前処理方法

⑯ 特 願 昭62-248046

⑰ 出 願 昭62(1987)10月2日

⑱ 発 明 者 栢 原 弘 神奈川県横浜市泉区新橋町1078-56  
 ⑲ 発 明 者 原 田 雅 太 郎 神奈川県藤沢市西宮450-8  
 ⑳ 出 願 人 日本オゾン株式会社 東京都北区王子1丁目23番13号  
 ㉑ 代 理 人 弁理士 芦田 直 衛

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

無電解メッキ素材の前処理方法

## 2. 特許請求の範囲

- 1 合成樹脂成形品を素材とし、該素材表面に化学的処理により金属皮膜を析出させる無電解メッキ法において、無電解メッキに先立ち、前記素材を加熱しつつ、オゾンガスで処理することを特徴とする無電解メッキ素材の前処理方法。
- 2 紫外線の照射下において、前記素材を加熱しつつ、オゾン処理することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の無電解メッキ素材の前処理方法。
- 3 オゾン処理した後の素材を硝酸で洗滌することを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の無電解メッキ素材の前処理方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は合成樹脂成形品の無電解メッキにおける前処理方法に関する。

## 〔従来の技術〕

無電解メッキとは、一般に溶液中の金属イオンを化学薬品によって還元析出させ、被メッキ物の上に金属皮膜を作る方法を指すもので、外部電力によって電解析出させる電気メッキと異なり、無電解メッキによると絶縁物にも金属皮膜を作ることができ、また無電解メッキを施した絶縁物には電気メッキを施すことができるので、近年は自動車部品や家庭用電気製品等に利用範囲を拡げている。なかでもABS樹脂（アクリロニトリルブタジエン；スチレン共重合体）を素材として構造体を成形し、その表面に金属メッキを施すことが多用されている。

## 〔発明が解決しようとする問題点〕

無電解メッキは、脱脂、エッチング、中和の工程を経た素材をメッキ浴に浸漬することによって達成されるが、通常エッチング工程でクロム酸、硝酸などを用いるため中和工程を含めてクロム酸化物の廃液処理を必要とする。特に、クロム酸は重大な公害を引き起こす可能性があるため、その

排液を一旦硫酸酸性にしてから還元剤（亜硫酸ソーダ、亜硫酸ソーダなど）を用いて廃液中の6価クロムと3価クロムに還元し、その後アルカリを加えて少量の凝集剤を加えて沈澱を分離するという面倒な処理を行わなければならない。

本発明はクロム廃液の処理を行なう必要がなく、公害の発生するおそれの無い無電解メッキの前処理方法を提供することを目的としている。

〔問題点を解決するための手段〕

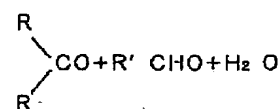
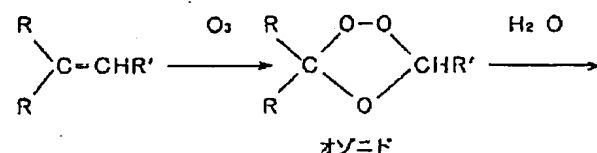
上記目的を達成するため、本発明は無電解メッキ工程のうちエッチング工程を酸を用いずに、オゾン処理と硫酸処理を併用することによって無電解メッキ素材を前処理することを特徴とするものである。オゾンは酸化剤の中でもフッ素に次ぐ強力な酸化力を持っていて、常温では気体である。オゾンを発生するには一般的には無声放電による方法が用いられる。無声放電とは誘電体（例えば硝子板）を介して相対した金属電極板の間に交流の高電圧（例えば10～15kV）を印加すると、誘電体の表面と金属電極の間に静かな放電が持続的に

素が戻る性質を有していて、温度が高いほど自己分解の速度が速いので、温度を過度に高めるとオゾンが自己分解してしまい、オゾンの作用が失われてしまう。また、該素材に用いられた樹脂は樹脂固有の軟化温度があって軟化温度を超えると変形してしまう。したがって、素材の加熱は概ね70～150℃が適当である。また紫外線、特に253.7nmの波長の紫外線はオゾンに吸収されてオゾンは分解するが、このとき活性酸素O<sub>2</sub>が発生する。この活性酸素は酸化作用が強いため、前述の樹脂との化学反応が速やかに進行する。したがって、紫外線の照射下において加熱された樹脂とオゾンはより速やかに反応し、樹脂表面は平滑性が失われ粗面となるのである。

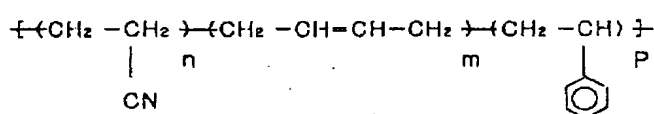
ところで、先述したように近年、自動車や家庭製品に合成樹脂が多用されているが、無電解メッキを施す素材としては一般にABS樹脂が多用されているが、この樹脂は次の如きモノマー構造で不飽和結合を有する。したがって、オゾンと反応して開裂して低分子化する。このため、樹脂表面は

起こる。これを無声放電というが、この無声放電の電場には酸素又は乾燥した空気を流すと酸素の一部がオゾンとなるので、通常オゾンは酸素又は空気との混合気体として得られる。

不飽和有機化合物にオゾンを作用させるとオゾンニドを生成するから、これを水などの存在の下に分解すると、もとの不飽和部分の結合が開裂してアルデヒド、ケトン、カルボン酸などが生成する。次の図のように例示される。



この反応は温度が高いほど速やかに進行するが、一方、オゾンは不安定な物質で、自己分解して酸



化学組成の異なる分子が混在することになり、平滑性が失われて粗面となる。したがってこの粗面上に無電解メッキを施せば、先述したように金属膜は粗面にしっかり入り込んで容易に剥離なくなる。また、オゾン処理した後に硫酸で洗滌すると、異分子間の耐硫酸性が異なるので、表面凹凸がさらに増加するので、ますますメッキ層が剥離しなくなる。

〔実施例〕

#### 実施例1

メッキ素材としてABSを例として下記のように実施例を説明する。

#### 第1工程：脱脂工程

メッキ素材に無電解メッキを行う場合、表面を十分に洗浄化する。一般と同様に硫酸ソーダとリン酸ソーダおよび界面活性剤の混合液で表面の油

脂分を除去した後、水洗いする。

## 第2工程：オゾン処理によりエッチング

メッキ素材を約 100℃に加熱した容器に入れて温度を均一にした後 100g/㎡のオゾン濃度でオゾンを容器に注入した。

従来のエッチング工程は、例えばABS樹脂に対してはクロム酸と硫酸の混合液を65～75℃に加熱した浴中に樹脂を浸漬して表面を化学的粗面にする。ABS樹脂の表面近くでは微細なポリブタジエン粒子が $10^3 \sim 10^4$  μmの間隔でマトリックス相に分散しているが、上記エッチングを行うとポリブタジエン粒子がエッチング液に溶解する結果、表面は微細な凹部が多数にできる。このような樹脂表面にメッキ層ができると、いわゆる投蝕効果によってメッキ層は機械的に樹脂と結合して容易に剥離し難くなるのである。このような効果はオゾン処理によって達成され、在来法における中和工程は不要である。

## 第3工程：メッキ工程

あらかじめ調整したメッキ浴に素材を浸漬して

を行った。

第3工程：実施例1のメッキ工程と同じ。

## 実施例3

実施例2と同様にABS樹脂の試験片を実施例2の第1工程、第2工程と同様に処理し、第3工程に入る前に硫酸による処理を行ってエッチング効果を高めた後、第3工程として常法によるニッケルメッキを行った。

上記各実施例の投蝕効果を従来法の無酸液によるエッチングの場合を比較した結果は下記のとおりであった。

	密着強度 (kg/cm)	従来法 (kg/cm)
実施例1	1.0～2.0	1.0～3.0
実施例2	1.2～2.5	
実施例3	1.5～3.0	

## 〔発明の効果〕

以上述べたように、本発明によればクロム酸などの有害物質を使用することが無いので、公害

行うメッキ浴としては、例えばニッケルメッキの場合は硫酸ニッケル、次亜リン酸ソーダ、クエン酸などの純水溶液を用いる。メッキ浴の温度と浸漬時間によってメッキ層の生成速度が決まる。

## ○オゾン処理と投蝕効果

約 100℃に加熱した容器に入れた樹脂試験片30×100×1mmに対し、オゾン濃度 100g/㎡のオゾン酸素混合ガスを10ℓ/minの流量で接触させ、オゾンによるエッチングを行い、次いで常法のニッケルメッキを行った。

## 実施例2

実施例その1と同様にメッキ素材はABS樹脂を用いた。

第1工程：実施例1の第1工程と同じ。

第2工程：オゾンと紫外線によるエッチング水銀ランプを内蔵した容器にメッキ素材(30×100×1mm)濃度 100g/㎡のオゾンを含む酸素-オゾン混合ガスを10ℓ/minの流量で接触させ、同時に水銀ランプを点灯してエッチング

問題もなく良好な無電解メッキを行うことができる。

出願人 日本オゾン株式会社  
代理人 芦田直樹